



Rec'd PCT/PTO 17 DEC 2004

10/518401

# BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

REC'D 16 SEP 2003

WIPO PCT

### COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 28 AOUT 2003

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

#### DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS  
CONFORMÉMENT À LA  
RÈGLE 17.1.a) OU b)

Martine PLANCHE

### BEST AVAILABLE COPY

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint Petersburg  
75000 PARIS cedex 09  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
www.inpi.fr

**INPI**INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

26 bis, rue de Saint Pétersbourg

75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

**BREVET D'INVENTION  
CERTIFICAT D'UTILITÉ**

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

**cerfa**

N° 11354\*01

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2


Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

06 540 W / 260899

<b>REMISE DES PIÈCES</b> DATE <b>18 JUIN 2002</b> LIEU <b>69 INPI LYON</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>0207498</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE <b>18 JUIN 2002</b> PAR L'INPI		<b>1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE FLEURANCE Raphaël CABINET PLASSERAUD 84 rue d'Amsterdam 75440 PARIS CEDEX 09 FRANCE	
<b>Vos références pour ce dossier</b> (facultatif) RF/R02078			
<b>Confirmation d'un dépôt par télécopie</b> <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
<b>2 NATURE DE LA DEMANDE</b>		<b>Cochez l'une des 4 cases suivantes</b>	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N°	Date
ou demande de certificat d'utilité initiale		N°	Date
Transformation d'une demande de brevet européen		<input type="checkbox"/>	Date
Demande de brevet initiale		N°	Date
<b>3 TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum) EMULSION SILICONE AQUEUSE POUR LE REVETEMENT DE SUPPORTS FIBREUX TISSES OU NON			
<b>4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ</b> <b>OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE</b> <b>LA DATE DE DÉPÔT D'UNE</b> <b>DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b>		Pays ou organisation Date N° Pays ou organisation Date N° Pays ou organisation Date N° <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
<b>5 DEMANDEUR</b>		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		RHODIA CHIMIE	
Prénoms			
Forme juridique		SA	
N° SIREN		6 . 4 . 2 . 0 . 1 . 4 . 5 . 2 . 6	
Code APE-NAF			
Adresse	Rue	26 Quai Alphonse Le Gallo	
	Code postal et ville	92100	BOULOGNE-BILLANCOURT
Pays		FRANCE	
Nationalité		Française	
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			

**BREVET D'INVENTION  
CERTIFICAT D'UTILITÉ**

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2

REMISE DES PIÈCES DATE <b>18 JUIN 2002</b> LIEU <b>69 INPI LYON</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>0207498</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI	
<b>Vos références pour ce dossier :</b> (facultatif)		RF/R02078	
<b>6 MANDATAIRE</b>			
Nom		FLEURANCE	
Prénom		Raphaël	
Cabinet ou Société		CABINET PLASSERAUD	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel			
Adresse	Rue	84 rue d'Amsterdam	
	Code postal et ville	75440	PARIS CEDEX 09
N° de téléphone (facultatif)		04 37 91 62 70	
N° de télécopie (facultatif)		04 37 91 62 79	
Adresse électronique (facultatif)		fleurance@plass.com	
<b>7 INVENTEUR (S)</b>			
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée	
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance		Paiement en deux versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non	
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt (joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence):	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
<b>10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire)  Lyon, le 18/06/2002 FLEURANCE Raphaël CPI 02-0406		<b>VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI</b>  	

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

## **Emulsion silicone aqueuse pour le revêtement de supports fibreux tissés ou non**

La présente invention a trait à une émulsion aqueuse de polyorganosiloxane (POS), notamment pour le revêtement de supports tissés (textiles) ou non tissés, destinée à produire un élastomère après réticulation en couche mince, ainsi qu'à un procédé de revêtement correspondant et aux supports ainsi revêtus.

Les revêtements silicones jouent notamment le rôle de liant destinés à améliorer les propriétés mécaniques des supports fibreux, notamment la résistance à la déchirure, la résistance à l'effilochage, la souplesse voire l'aptitude au froissement.

Les revêtements silicones peuvent également contribuer à conférer aux supports fibreux une certaine imperméabilité et un caractère hydrofuge.

Dans le cas de supports fibreux (tissés ou non tissés) ignifuges tels que les tissus ou les non-tissés de verre, il importe que ces revêtements silicones ne grèvent pas la résistance à la combustion et plus spécialement le pouvoir calorifique de tels supports.

Outre la protection des matières textiles contre la chaleur et le feu, les revêtements silicone peuvent également leur procurer une protection contre d'autres agressions et/ou leur conférer des propriétés spécifiques pour certaines applications (propriétés diélectriques par exemple). Comme applications, on peut citer notamment les sacs gonflables utilisés pour la protection des occupants d'un véhicule, en anglais "air bag", tresses de verre (gaines en tissu de verre de protection thermique et diélectrique pour fil électrique), bandes transporteuses, tissus coupe-feu ou isolants thermiques, compensateurs (manchons flexibles d'étanchéité pour tuyauterie), vêtements ou bien encore des matériaux souples destinés à être utilisés dans l'architecture textile intérieure ou extérieure (bâches, tentes, stands, chapiteaux, faux plafonds...), ou encore la protection solaire.

Il existe plusieurs problèmes techniques importants en matière de réalisation de revêtements élastomères sur des supports fibreux.

Un premier problème est lié à l'opération de dépôt/imprégnation de la composition silicone non réticulée sur le support. Il importe qu'elle puisse se faire facilement, rapidement (cadence industrielle) et, pour des raisons économiques évidentes, avec des taux de dépôts réduits (par exemple inférieurs à 40 microns).

Un second problème réside dans le niveau d'adhérence minimum que doit avoir le revêtement silicone sur le support.

~~Un troisième problème découle de l'ambition d'améliorer les~~  
performances du revêtement élastomère silicone sur le plan de ses propriétés  
5 mécaniques, de sa fonction de protection, et de ses propriétés hydrofuges et  
imperméabilisantes, sans que cela ne nuise aux qualités ignifuges de certains  
supports textiles tels que les tissus de verre.

La prise en compte du premier problème susvisé a conduit les hommes  
10 du métier vers des compositions silicones liquides du type émulsions  
aqueuses de silicone avec ou sans charge. Il reste à savoir si ces émulsions  
permettent de satisfaire correctement aux deuxième et troisième problèmes  
sus-évoqués.

15 La demande de brevet européen EP-A-O 535 649 propose une  
composition pour le revêtement de sacs gonflables "airbag" comprenant :

- un polyorganosiloxane (A) du type POS e.g: PDMS  $\alpha,\omega$ -  
diméthylhydroxysiloxy, en émulsion dans l'eau en présence d'un  
émulsifiant anionique,
- 20 - un promoteur d'adhérence (B). qui est choisi dans le groupe  
comprenant : le produit de réaction entre, d'une part, un silane  
amino-fonctionnel ou un hydrolysate de celui-ci, et d'autre part, un  
anhydride d'acide, un silane époxy-fonctionnel ou un hydrolysate de  
celui-ci et/ou un organosilane ayant un radical isocyanate et un  
25 radical hydrolysable ou un hydrolysate de celui-ci, (cf. exemple 3-  
amino-propyltriéthoxysilane + anhydride maléique),
- une silice colloïdale (C),
- et un catalyseur (D).

Cette émulsion souffre des inconvénients suivants : compromis  
30 insuffisant en terme d'adhérence, de réactivité et de stabilité des émulsions,  
en particulier adhérence insuffisante du silicone sur le support, incompatibilité  
des silanes et du tensioactif utilisés avec les systèmes de polyaddition à base  
d'huiles à  $\equiv\text{SiH}$  et de catalyseur au Platine.

De même, la demande de brevet européen EP-A-O 552 983 décrit une  
35 composition du même type, obtenue à partir (A) d'un organopolysiloxane  
ayant au moins deux groupes alcényle [poly(diméthyl)(vinylméthyl)siloxane  
 $\alpha,\omega$ -diméthylvinylsiloxy], (B) d'un organohydrogénopolysiloxane  
[poly-(méthylhydrogéné)siloxane  $\alpha,\omega$ -triméthylsiloxy] ayant au moins

trois atomes d'hydrogène et (C) un catalyseur de réticulation au platine, (D) un inhibiteur de réticulation du type éthylnylcyclohexanol, (E) un promoteur d'adhérence du type trialcoxysilane époxydé ou silane aminofonctionnel (p.4, ligne 34), et (F) éventuellement une charge renforçante telle qu'une silice colloïdale par émulsification dans l'eau en présence d'un émulsifiant (dodécylbenzène-sulfonate et d'alcool polyvinylique APV).

Cette émulsion souffre des inconvénients suivants : compromis adhérence (sur le support) / stabilité (de l'émulsion) insuffisant, en particulier l'utilisation du dodécylbenzène sulfonate et de silane aminofonctionnel non salifié conduit à une stabilité limitée des émulsions de polyaddition.

Le brevet européen EP-B-O 758 666 concerne des émulsions aqueuses comprenant :

- 1- des POS de type polydiméthylsiloxane (PDMS) vinylés en bout de chaîne (vinyl diméthylsiloxyl) ;
- 2- des POS hydrogénés de type poly(méthylhydrogéné)(diméthyl)-siloxane  $\alpha,\omega$ -triméthylsiloxyl ;
- 3- un catalyseur au platine du type platine de Karstedt ;
- 4- un promoteur d'adhérence produit par la réaction entre un vinyle triacétoxysilane et un triméthoxysilane fonctionnalisé par un radical glycidyle ;
- 5- un inhibiteur de réticulation du type éthylnylcyclohexanol ;
- 6- une résine silicone de type MT avec  $M = (Me_3SiO_{1/2})$  et  $T = (MeSiO_{3/2})$  ;
- 7- un émulsifiant du type dodécylbenzène sulfonate de sodium.

Cette solution silicone polyaddition trouve une application privilégiée pour la réalisation de revêtements d'enduction textile ("airbag" : support en polyamide).

La demande de brevet européen EP-A-1 010 721 concerne la même émulsion que celle décrite dans l'EP-B-O 758 666, avec un additif supplémentaire constitué par du noir de carbone.

La demande de brevet FR-A-2 738 830 concerne une émulsion aqueuse de polyorganosiloxanes pour l'enduction de matière textile. Cette émulsion est obtenue par mélange d'une émulsion A et d'une émulsion B.

L'émulsion A comprend :

- 1- de l'huile POS de type PDMS  $\alpha,\omega$ -diméthylvinylsiloxyle ;
- 2- d'une huile POS hydrogénée du type PDMS  $\alpha,\omega$ -diméthylhydrogénosiloxyle ;
- 5 - 3- une huile à silicone POS hydrogénée du type poly(diméthyl)(méthylhydrogéné)siloxane ;
- 4- un promoteur d'adhérence du type vinyltriméthoxysilane, 3-glycidoxypropyltriméthoxysilane (GLYMO), 4-époxy-cyclohexyl-éthyltriméthoxysilane, chélates de type orthotitanate de butyle, ou
- 10 enfin s'agissant des compositions silicones réticulables par polyaddition, des silanes aminés de type triméthoxy ou triéthoxysilane amino-fonctionnel) ;
- 5- un inhibiteur de réticulation du type éthynylcyclohexanol ;
- 6- et charges = silice colloïdale hydrophobée dans de l'huile silicone.

15

L'émulsion B comprend :

- 1'- de l'huile POS  $\alpha,\omega$ -divinylée identique à celle de l'émulsion A ;
- 4'- un promoteur d'adhésion du type titanate de butyle ;
- 7- un catalyseur au platine ;
- 20 - 6'- de la charge colloïdale du même type que dans l'émulsion A.

Les émulsions A et B sont respectivement préparées par agitation des compositions sus-décrites en présence d'eau et d'alcool polyvinylique (APV 25/140 Rhodoviol®). Une fois obtenues séparément, les émulsions A et B sont

25 mélangées l'une à l'autre.

En outre, cette émulsion aqueuse silicone présente les inconvénients suivants : réalisation d'émulsions très grossières, procédé peu souple et onéreux car il faut réaliser des mélanges silicones intermédiaires, difficulté de

30 préparer des émulsions très concentrées.

Dans cet état de la technique, l'un des objectifs essentiels de la présente invention est de fournir une émulsion silicone réticulable par polyaddition, pour le revêtement de supports fibreux tissés ou non et dotée de propriétés rhéologiques telles qu'elle puisse être aisément déposée/appliquée sur le support fibreux, à grande vitesse, et selon des taux de dépôt limités,

35 par exemple inférieurs à 40 g/m<sup>2</sup>.

Un autre objectif essentiel de l'invention est de fournir une émulsion silicone aqueuse réticulable par polyaddition, pour former des revêtements fins (couches minces) de protection de supports fibreux tissés (textiles) ou

non tissés, la composition de cette émulsion étant telle que l'adhérence du film élastomère silicone réticulé sur le support soit optimale.

Un autre objectif essentiel de l'invention est de fournir une émulsion silicone aqueuse réticulable par polyaddition et destinée au revêtement de supports fibreux tissés ou non, la composition de cette émulsion étant telle qu'elle conduise à un revêtement silicone élastomère réticulé propre à conférer d'excellentes qualités mécaniques au support (cohésion, souplesse, résistance à l'effilochage, résistance à la déchirure, aptitude au froissement).

Un autre objectif essentiel de l'invention est de fournir une émulsion silicone aqueuse réticulable par polyaddition en revêtement élastomère pour support fibreux tissé ou non, la composition de cette émulsion étant telle qu'elle satisfasse aux spécifications de dépôt aisé et en quantité limitée d'adhérence sur support de qualité mécanique.

Un autre objectif essentiel de l'invention est de fournir une émulsion silicone aqueuse réticulable par polyaddition pour former sur des supports fibreux minéraux peu adhérents, (en particulier supports en fibres de verre, textiles ou non) des revêtements silicones adhérant sur les fibres mais leur conférant des propriétés anti-adhérentes, hydrofuges, imperméables et répondant aux spécifications de dépôt aisé et en quantité limitée, d'adhérence sur supports de propriétés mécaniques (souplesse/résistance à la déchirure et à l'effilochage) et d'incombustibilité correspondant à un Pouvoir Calorifique Supérieur (PCS) mesuré selon NFP 92510 inférieur à 4200 kJ/kg et de préférence inférieur à 2500 kJ/kg.

Un autre objectif essentiel de l'invention est de fournir une émulsion silicone aqueuse réticulable par polyaddition, sur des supports fibreux tissés ou non, en revêtements élastomères protecteurs, imperméables, ignifuges, souples, résistants et éventuellement ignifuges, la composition de cette émulsion étant telle que pour des supports en fibres de verre, le film élastomère soit un bon liant apte à donner de la tenue, de la cohésion et de la souplesse aux supports de verre enduit, tout en limitant au maximum le phénomène de marquage à la pliure.

Un autre objectif essentiel de l'invention est de réaliser des émulsions stables, chimiquement (conservation des  $\equiv\text{SiH}$  et de la réactivité) et physiquement (crémage et coalescence limités lors du stockage de l'émulsion), et présentant de bonnes caractéristiques en terme de réactivité (réticulation par polyaddition) et d'adhérence sur le support, par séchage du tissu traité.



Ces objectifs, parmi d'autres, sont atteints par la présente invention qui concerne tout d'abord une émulsion aqueuse de polyorganosiloxane (POS) ~~réticulable en élastomère par des réactions de polyaddition, pour~~ l'imprégnation de supports fibreux tissés ou non, et comprenant:

- 5           A) au moins un POS présentant par molécule au moins deux groupements fonctionnels insaturés de type alcényle en C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>, liés au silicium,
- (B) au moins un POS présentant par molécule au moins trois atomes d'hydrogène liés au silicium
- 10          (C) au moins un promoteur d'adhérence spécial,
- (D) au moins un catalyseur,
- (E) au moins un tensioactif,
- (F) éventuellement au moins une résine POS comportant au moins deux groupements alcényles,
- 15          (G) éventuellement au moins un inhibiteur de réticulation,
- (H) éventuellement au moins un agent de fixation du pH,
- (I) éventuellement au moins un additif de formulation,
- (J) éventuellement une charge,
- (K) et de l'eau,
- 20 caractérisée en ce que :
  - le promoteur d'adhérence (C) est choisi dans le groupe de composés comprenant les hydrocolloïdes protecteurs, les silanes et/ou les POS hydroxylés porteurs par molécule d'au moins un groupement hydroxyle et d'au moins une fonction aminée et salifiée, et leurs
  - 25 mélanges,
  - avec la condition selon laquelle le pourcentage en poids du promoteur d'adhérence (C) par rapport à la phase silicone est strictement situé dans l'intervalle allant de 0,005 à 10 %, de préférence de 0,03 à 5 % et plus préférentiellement encore de 0,05
  - 30 à 4 %.

De préférence, le rapport *quantité pondérale de promoteur d'adhérence (C) / surface développée par le support*, se situe dans l'intervalle allant de 0,1 à 10 mg/m<sup>2</sup>, de préférence de 0,2 à 5 mg/m<sup>2</sup>.

- 35          Par "*surface développée par le support*", on entend conformément à l'invention la surface développée par les fibres constituant le tissu et qui seront recouvertes par l'émulsion.

L'émulsion silicone aqueuse selon l'invention est du type de celle réticulable par polyaddition à température ambiante (EVF ou RTV), sachant que cette réticulation catalysée par le platine peut être activée thermiquement (100-200°C).

5

Cette émulsion aqueuse silicone selon l'invention est adhérente sur de nombreux supports fibreux, tissés ou non, par exemple en fibres de verre, éventuellement en fibres textiles synthétiques, du type polyester ou polyamide.

- 10 S'agissant des supports fibreux du type tissu de verre, l'émulsion selon l'invention permet d'obtenir des tissus de verre enduits d'élastomères silicones en couches minces, hydrofuges ayant de bonnes propriétés mécaniques de souplesse, de résistance à la déchirure et à l'effilochage et dégageant peu de chaleur en cas de combustion  $PCS \leq 4500 \text{ kJ/kg}$ , de
- 15 préférence  $PCS \leq 2500 \text{ kJ/kg}$ .

L'un des constituants essentiels de l'émulsion selon l'invention est le promoteur d'adhérence (C) spécial, judicieusement sélectionné pour que l'adhérence soit apportée :

- 20 - par au moins un hydrocolloïde protecteur, de préférence l'APV, lequel peut également jouer le rôle de tensioactif (E) en combinaison ou non avec d'autres émulsifiants,
- ou par des silanes et/ou des POS spécifiques, judicieusement sélectionnés, à savoir les silanes et/ou les POS hydroxylés et amino-
- 25 salifiés,
- ou bien encore par un hydrocolloïde protecteur, de préférence de l'APV, et par des silanes et/ou des POS hydroxylés et amino-salifiés.

Selon un premier mode de réalisation de l'invention, l'hydrocolloïde protecteur, de préférence l'APV, mis en oeuvre est exclusivement dédié à la

30 fonction de promoteur d'adhérence (C).

Conformément à un second mode de réalisation de l'invention, le tensioactif (E) peut être au moins en partie constitué par au moins un

35 hydrocolloïde protecteur, de préférence un APV.

Dans le premier mode de réalisation, l'hydrocolloïde protecteur, de préférence l'APV, est présent en quantité réduite dans l'émulsion de sorte qu'il ne peut

exercer pleinement que sa fonction de promoteur d'adhérence (C) et imparfaitement sa fonction d'émulsifiant. Il en résulte que l'émulsion doit comprendre un émulsifiant ou tensioactif (E) principal.

Dans le second mode de réalisation de l'invention, l'hydrocolloïde protecteur, de préférence l'APV, promoteur d'adhérence et émulsifiant, est présent à raison de 1,5 à 7 % d'APV sec par rapport à la masse totale d'huiles silicones.

Sur le plan qualitatif, on peut indiquer que l'hydrocolloïde protecteur est de préférence un alcool polyvinylique (APV) ou un mélange d'APV et, préférentiellement les grades d'APV qui en solution aqueuse (à 4 % et à 20°C) ont une viscosité dynamique type ( $\eta_{dt}$ ) comprise entre 5 et 40 mPa.s, de préférence entre 10 et 30 mPa.s, et un indice d'ester supérieur ou égal à 80, de préférence à 100 et notamment compris entre 120 et 200.

De préférence, l'APV est mis en oeuvre sous forme de solution aqueuse de viscosité dynamique type ( $\eta_{dt}$ ) comprise entre 5 et 40 mPa.s, de préférence entre 10 et 30 mPa.s, et dont l'indice d'ester est supérieur ou égal à 80, de préférence à 100 et notamment compris entre 120 et 200.

Les alcools polyvinyliques (APV) sont des composés obtenus indirectement à partir de leurs esters, par hydrolyse en milieu aqueux ou par alcoololyse en milieu anhydre. En pratique, les esters utilisés comme matière première sont couramment les acétates de polyvinyliques. Généralement, la lyse des esters conduisant aux APV n'est pas complète. Il reste dans la molécule des radicaux acyles dont la proportion influe sur les propriétés de l'APV, notamment sur sa solubilité. Un mode de définition des APV repose donc sur l'indication de l'indice d'ester (I.E) qui est inversement proportionnel au taux d'hydrolyse. La mesure de l'I.E. s'effectue de manière connue en soi, par neutralisation de l'acidité éventuelle de l'alcool polyvinylique, saponification des groupes acyles et titrage de l'excès d'alcalinité.

Les alcools polyvinyliques selon l'invention sont également caractérisés par leur degré de condensation que l'on peut évaluer par la détermination de la viscosité dynamique d'une solution type (désignée par  $\eta_{dt}$  dans le présent exposé), sachant que cette variable est d'autant plus élevée que le degré de condensation est plus grand.

La viscosité  $\eta_{dt}$  correspond au coefficient de viscosité dynamique d'une solution aqueuse d'APV à 4% poids, mesuré à une température de  $20 \pm 5^\circ\text{C}$  à l'aide d'un viscosimètre d'Ostwald.

Comme autre hydrocolloïde protecteur, on peut également citer des polyesters sulfonés hydrodispersables, notamment de type polyéthylène téréphtalate sulfoné.

5 Les polyesters sulfonés hydrodispersables sont des produits connus et disponibles dans le commerce. Ils peuvent être préparés par co-condensation d'un diacide organique (tel qu'un diacide aliphatique saturé ou insaturé, un diacide aromatique, un diacide présentant plusieurs noyaux aromatiques, un diacide arylaliphatique), l'un de ses diesters ou son anhydride et d'un diacide  
10 organique sulfoné ou l'un de ses diesters avec un diol, en présence d'un catalyseur habituel de polyestérification tel que l'orthotitanate de tétraisopropyle.

Comme monomères de départ couramment utilisés pour la préparation des polyesters sulfonés, hydrodispersables, on peut citer en tant que:

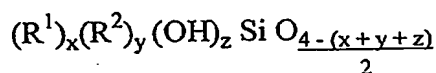
- 15 - diacides organiques : les diacides aliphatiques saturés ou insaturés, les diacides aromatiques, tels que les acides succinique, adipique, subérique, sébacique, les acides maléique, fumarique, itaconique, les acides orthophtalique, isophtalique, téréphtalique, les anhydrides de ces acides, et leurs diesters comme les diesters méthyliques, éthyliques,  
20 propyliques, butyliques. Les composés préférés sont l'acide adipique, les acides orthophtalique, isophtalique, téréphtalique ;
- diacides organiques sulfonés : les diacides sulfonates de sodium ou leurs diesters tels que les dialcoylisophtalates et dialcoylsulfosuccinates comme le diméthylisophtalate-5 sulfonate de sodium ou le  
25 diméthylsulfosuccinate de sodium ;
- diols : les glycols aliphatiques tels que l'éthylèneglycol, le diéthylèneglycol, le dipropylèneglycol et les homologues supérieurs, le butane-1,4 diol, l'hexane-1,6 diol, le néopentylglycol et les glycols cyclaniques tels que le cyclohexanediol, le dicyclohexane-diolpropane.  
30 Les diols choisis préférentiellement sont l'éthylèneglycol et le diéthylèneglycol.

Les polyesters sulfonés hydrodispersables préférés sont ceux qui ont une masse moléculaire moyenne en nombre comprise entre 10.000 et 35.000, un indice d'acide inférieur à 5 mg de KOH/g, un taux de soufre  
35 compris entre 0,8 et 2 % poids, de préférence entre 1,2 et 1,8 %. Comme polyesters de ce type, on peut utiliser notamment les produits commercialisés par RHODIA sous la marque GEROL PS20.

Les silanes hydroxylés et aminosaliés qui peuvent être des éléments constitutifs du promoteur (C) sont obtenus à partir de précurseurs non salifiés, parmi lesquels on peut citer comme exemples les monoamine-trihydroxy-monosilanes, tels que le :  $\text{NH}_2 (\text{CH}_2)_3\text{-Si(OH)}_3$ , éventuellement  
 5 oligomérisé par condensation partielle des  $\text{SiOH}$ .

Ceci étant précisé, le promoteur d'adhérence hydrosoluble (C) comprend, de préférence, des POS hydroxylés, aminés et salifiés.

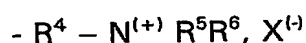
Ces POS aminés et salifiés constituant le promoteur (C) sont  
 10 avantageusement formés de plusieurs unités récurrentes de formule moyenne (I) suivante:



(I)

15 dans laquelle :

- $\text{R}^1$  représente un groupement monovalent exempt d'azote, de nature identique ou différente d'une unité récurrente à l'autre, et correspondant à un alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_6$ , un aryle, un alcényle en  $\text{C}_2\text{-C}_8$ , ou un acrylate, chacun de ces groupements étant éventuellement substitué,
- 20 ▪  $\text{R}^2$  étant de nature identique ou différente d'une unité récurrente à l'autre et répondant à la formule suivante :



- 25 \*  $\text{R}^4$  étant un radical hydrocarboné en  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ , éventuellement substitué,
- \* les groupements  $\text{R}^5$ ,  $\text{R}^6$  sont identiques ou différents et représentent l'hydrogène ou un radical hydrocarboné en  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ , éventuellement substitué, ou  $-\text{R}^4\text{-NH}_3^{(+)}$ ,  $\text{X}^{(-)}$ ,
- 30 \* ou bien encore les groupements  $\text{R}^5$  et  $\text{R}^6$  sont différents de l'hydrogène et forment ensemble un cycle à 5-7 chaînons renfermant au moins un hétéroatome, de préférence l'azote ou l'oxygène,
- \* et X représentant un contre-anion choisi parmi les carboxylates, les halogénures et ;
- 35 ▪ x, y et z sont des nombres entiers ou décimaux positifs inférieurs à 4 ;
- et  $x+y+z < 4$ .

De préférence, le POS aminé et salifié est une résine présentant une fonctionnalité moyenne en silicium supérieure à 2, correspondant à  $x + y < 2$  :

- $x$  étant de préférence  $< 2$  et plus préférentiellement encore  $0,1 \leq x \leq 1$  ;
- 5      •  $y$  étant de préférence  $< 1,2$  et plus préférentiellement encore  $0,1 \leq x \leq 1,1$ .

Cela correspond à une résine POS :

- 10      • d'une part, hydroxylée et comprenant des motifs siloxyles T et éventuellement M et/ou D et/ou Q ou bien encore des motifs siloxyles Q et M et/ou D et/ou T;
- d'autre part, portant au moins un motif aminé et salifié.

Les motifs siloxyles M, D, T, Q du POS (C) sont définis comme suit :

- 15      - motif M =  $R_3 \text{ SiO}_{1/2}$
- motif D =  $R_2 \text{ SiO}_{2/2}$
- motif T =  $\text{RSiO}_{3/2}$
- motif Q =  $\text{SiO}_{4/2}$

Les radicaux R sont identiques ou différents et correspondent :

- 20      o à un radical  $R^1$  tel que défini ci-dessus (comme par exemple un radical alkyle (e.g. méthyle, éthyle, isopropyle, tertibutyle et n-hexyle), un hydroxyle, alcényle (e.g. vinyle, allyle)
- o ou bien encore un motif  $R^2$  aminosalifiable ou salifié, tel que défini ci-dessus.

25

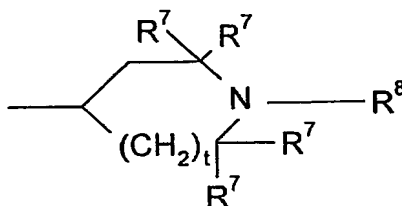
A titre d'exemple de résine POS hydroxylée linéaire, utilisable comme promoteur (C), on peut citer le PolyMéthylSiloxane, dont les deux extrémités comportent un hydroxyle et dont chaque atome de silicium est porteur d'un motif aminosalifiable ou salifié.

- 30      Les résines plus particulièrement sélectionnées sont celles du type T(OH), DT(OH), DQ(OH), DT(OH), MQ(OH), MDT(OH) MDQ(OH) ou les mélanges de celles-ci. Dans ces résines, chaque groupement OH est porté par un atome de silicium appartenant à un motif D, T ou Q.

- 35      Ces résines sont des produits de condensation (mono ou polycondensation-hétéro ou homo condensation) de monomères, d'oligomères ou de polymères POS porteurs de groupements condensables, de préférence de nature hydroxylique.

Outre ces hydroxyles, le promoteur (C) comporte un ou plusieurs motifs aminosalifiables ou salifiés identiques ou différents entre eux.

Dans ces motifs, l'amine peut être primaire, secondaire ou tertiaire. Selon des variantes, elle peut être incluse dans un cycle ou être incluse dans des groupements isocyanurates ou HALS (type pipéridine ou autre).  
 5 Au sens de l'invention, les groupements HALS peuvent être définis comme une chaîne hydrocarbonée cyclique (HALS) de formule :



10 dans laquelle :

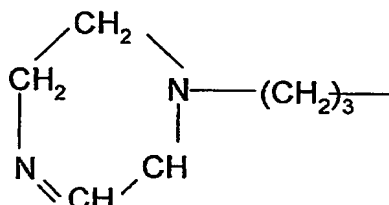
- les radicaux  $\text{R}^7$ , identiques ou différents entre eux, sont choisis parmi les radicaux alkyles, linéaires ou ramifiés, ayant de 1 à 3 atomes de carbone, phényle et benzyle ;
  - $\text{R}^8$  est choisi parmi un atome d'hydrogène, les radicaux alkyles linéaires ou ramifiés, ayant de 1 à 12 atomes de carbone, les radicaux alkylcarbonyles, où le reste alkyle est un reste linéaire ou ramifié ayant de 1 à 18 atomes de carbone, les radicaux phényle et benzyle et un radical O ;
  - t est un nombre choisi parmi 0 et 1 ;
  - de préférence les radicaux  $\text{R}^7$  sont des méthyles, le radical  $\text{R}^8$  est un atome d'hydrogène ou un radical méthyle et t étant avantageusement un nombre égal à 1.
- 15  
20

Les motifs aminosalifiables ou salifiés sont avantageusement choisis de telle sorte qu'ils soient aptes à se lier avec le support sur lequel l'émulsion est appliquée, de manière à procurer de l'adhérence, et ce sans mettre à mal l'hydrosolubilité souhaitable pour le promoteur (C).  
 25

Pour plus de détails sur ces promoteurs (C) de type résine silicone hydrosoluble, aminosalifiable ou salifiée et hydroxylée, et sur leur obtention, on se référera au brevet FR-B- 2 753 708 ou à la demande de brevet européen EP-A- 0 675 128, dont les contenus sont intégrés par référence dans le présent exposé.  
 30

A titre d'exemples précis de motifs aminosaliﬁables, on peut citer notamment :

- aminopropyle :  $(\text{H}_2\text{N})(\text{CH}_2)_3$
- N-méthyl-3-aminopropyle :  $(\text{H}_3\text{CNH})(\text{CH}_2)_3$
- 5 - N-aminoéthyl-3-aminopropyle :  $(\text{H}_2\text{N})(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3$
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2(\text{NH})(\text{CH}_2)_3$
- 3-uréidopropyle :  $(\text{H}_2\text{N CO NH})(\text{CH}_2)_3$
- 3-4,5-dihydroimidazole-1-yl-propyle :



de manière optionnelle, le promoteur comportant des motifs aminosaliﬁables peut aussi porter des fonctions non aminées, telles que les suivantes :

- 15 - 3-méthacryloxypropyl :  $(\text{H}_2\text{C} = \text{C})(\text{CH}_3)(\text{COO})(\text{CH}_2)_3$ -

- 3-glycidyloxypropyl :
- 3-mercaptopropyl :  $(\text{HS})(\text{CH}_2)_3$
- 3-chloropropyle :  $(\text{Cl})(\text{CH}_2)_3$
- 20 - Vinyle :  $\text{CH}_2 = \text{CH}-$

ces motifs pouvant être incorporés par des techniques connues par l'homme de métier, notamment par co-hydrolyse/co-condensation d'un alcoxysilane aminé avec un alcoxysilane non aminé portant les motifs décrits ci-dessus.

On peut aussi ajouter les alcoxysilanes portant ces motifs non aminés dans l'émulsion contenant le silane aminé salifié.

L'une des caractéristiques essentielles du promoteur (C) sélectionné conformément à l'invention, est d'être salifié au travers des motifs aminés qui sont tels que décrits ci-dessus et qui comprennent au moins un  $\equiv\text{N}^+$ ,  $\text{X}^-$ , avec X représentant un contreanion choisi parmi les carboxylates, les halogénures, de préférence un lactate, un acétate ou un chlorure.



Pour que le promoteur (C) soit salifié, il convient de faire en sorte que la phase continue aqueuse de la dispersion ait un pH tel que ce promoteur (C) (de préférence une résine POS hydroxylée) se maintienne sous forme ionisée.

Le choix du pH s'effectue, de manière connue en soi, selon le pKa de l'acide  
5 qui correspond au contre-anion mis en œuvre.

Le promoteur (C) préféré sous forme de résine hydroxylée est inclus dans la phase continue aqueuse de la dispersion. Il y est solubilisé ou finement dispersé.

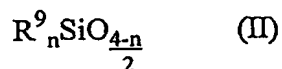
Selon une variante, il est envisageable qu'une partie seulement du  
10 promoteur (C) soit sous forme salifié, le reste étant non salifié.

Les mélanges de promoteurs (C) de différentes natures sont également couverts par l'invention.

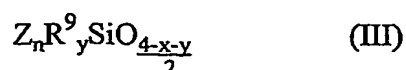
La phase silicone de l'émulsion selon l'invention comprend des POS  
15 destinés à générer l'élastomère par réticulation/durcissement à température ambiante (23°C) selon un mécanisme de polyaddition. Il est possible d'accélérer la réticulation par activation thermique à une température supérieure à l'ambiante. Les élastomères dit vulcanisables à froid de polyaddition et les élastomères vulcanisables à chaud de polyaddition entrent  
20 dans le cadre de l'invention.

Ces polyorganosiloxanes, constituants principaux des compositions selon l'invention, peuvent être linéaires, ramifiés ou réticulés, et comporter des radicaux hydrocarbonés et/ou des groupements réactifs comme par exemple des groupes hydroxyles, des groupements hydrolysables, des  
25 groupements alcényles, des atomes d'hydrogène, etc. A noter que les compositions organopolysiloxanes sont amplement décrites dans la littérature et notamment dans l'ouvrage de Walter NOLL "Chemistry and Technology of Silicones", Academic Press, 1968, 2ème édition, pages 386 à 409.

30 Plus précisément les POS, constituants principaux des compositions selon l'invention, sont constitués de motifs siloxyles de formule générale :



35 et/ou de motifs siloxyles de formule :



Dans ces formules, les divers symboles ont la signification suivante :

- les symboles  $R^9$ , identiques ou différents, représentent chacun un  
5 groupement de nature hydrocarbonée non hydrolysable, ce radical pouvant être :
  - \* un radical alkyle, halogénoalkyle ayant de 1 à 5 atomes de carbone et comportant de 1 à 6 atomes de chlore et/ou de fluor,
  - \* des radicaux cycloalkyles et halogénocycloalkyles ayant de 3 à 8  
10 atomes de carbone et contenant de 1 à 4 atomes de chlore et/ou de fluor,
  - \* des radicaux aryles, alkylaryles et halogénoaryles ayant de 6 à 8 atomes de carbone et contenant de 1 à 4 atomes de chlore et/ou de fluor,
  - \* des radicaux cyanoalkyles ayant de 3 à 4 atomes de carbone ;  
15
- les symboles  $Z$ , identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène, un groupement alcényle ;
  - $n$  = un nombre entier égal à 0, 1, 2 ou 3 ;
  - $x$  = un nombre entier égal à 0, 1, 2 ou 3 ;
  - $y$  = un nombre entier égal à 0, 1 ou 2 ;  
20
- la somme  $x + y$  est comprise entre 1 et 3.

A titre illustratif, on peut citer les radicaux organiques  $R^9$ , directement liés aux atomes de silicium : les groupes méthyle ; éthyle ; propyle ;  
25 isopropyle ; butyle ; isobutyle ; n-pentyle ; t-butyle chlorométhyle ; dichlorométhyle ;  $\alpha$ -chloroéthyle,  $\alpha,\beta$ -dichloroéthyle ; fluorométhyle ; difluorométhyle  $\alpha,\beta$ -difluoroéthyle ; trifluoro-3,3,3 propyle trifluoro cyclopropyle ; trifluoro-4,4,4 butyle ; hexafluoro-3,3,4,4,5,5 pentyle ;  $\beta$ -cyanoéthyle ;  $\beta$ -cyanopropyle ; phényle ; p-chlorophényl- ; chlorophényle ;  
30 dichloro-3,5 phényle ; trichlorophényl-tétrachlorophényle o-, p-, ou m-tolyle ;  $\alpha$ - $\alpha$ -trifluorotolyle ; xylyles comme diméthyl-2,3 phényle, diméthyl-3,4 phényle.

Préférentiellement, les radicaux organiques  $R^9$  liés aux atomes de  
35 silicium sont des radicaux méthyle, phényle, ces radicaux pouvant être éventuellement halogénés ou bien encore des radicaux cyanoalkyle.

Les symboles Z peuvent être des atomes d'hydrogène ou des groupements vinyles.

~~Il est possible d'utiliser une grande variété de compositions~~  
organopolysiloxanes bicomposantes ou monocomposantes réticulant à  
5 température ambiante ou à la chaleur par des réactions de polyaddition,  
essentiellement par réaction de groupements hydrogénosilylés sur des  
groupements alcénysilylés, en présence généralement d'un catalyseur  
métallique, de préférence au platine, sont décrites par exemple dans les  
brevets US-A-3 220 972, 3 284 406, 3 436 366, 3 697 473 et 4 340 709.  
10 Les organopolysiloxanes entrant dans ces compositions sont en général  
constitués par des couples à base d'une part d'au moins un polysiloxane  
linéaire, ramifié ou réticulé constitué de motifs (III) dans lesquels le reste Z  
représente un groupement alcényle et où x est au moins égal à 1,  
éventuellement associés à des motifs (II), et d'autre part d'au moins un  
15 hydrogéo-polysiloxane linéaire, ramifié ou réticulé constitué de motifs (III)  
dans lesquels le reste Z représente alors un atome d'hydrogène et où x est au  
moins égal à 1, éventuellement associés à des motifs (II).

En ce qui concerne le constituant polysiloxane insaturé à motifs (III), il peut  
s'agir d'une huile de viscosité dynamique à 25°C comprise entre 200 et  
20 500 000 mPa.s. On peut également utiliser au besoin à titre de constituant  
polysiloxane insaturé à motifs (III), un mélange à base de l'huile précitée et  
d'une gomme insaturée de viscosité supérieure à 500 000 mPa.s, pouvant  
aller jusqu'à  $10^6$  mPa.s.

De manière préférée, les émulsions selon l'invention comportent en  
25 outre, lorsqu'il s'agit de compositions de polyaddition, au moins une résine  
silicone (F) non hydroxylée. Ces résines silicones sont des polymères POS  
ramifiés bien connus et disponibles dans le commerce. Elles présentent, par  
molécule, au moins deux motifs différents choisis parmi ceux de formule  
 $R^{10}_3SiO_{1/2}$  (motif M),  $R^{10}_2SiO_{2/2}$  (motif D),  $R^{10}SiO_{3/2}$  (motif T) et  $SiO_{4/2}$  (motif Q).

30 Les radicaux R sont identiques ou différents et sont choisis parmi les  
radicaux alkyles linéaires ou ramifiés, les radicaux vinyle, phényle,  
trifluoro-3,3,3 propyle. De préférence les radicaux alkyles présentent de 1 à 6  
atomes de carbone inclus. Plus particulièrement, on peut citer comme  
radicaux R alkyle, les radicaux méthyle, éthyle, isopropyle, tertiobutyle et n-  
35 hexyle.

Avantageusement, dans les émulsions type polyaddition, au moins une  
partie des radicaux  $R^{10}$  sont des restes vinyles (teneur pondérale en Vi  
notamment comprise entre 0,1 et 2 %). Ces fonctions vinyliées sont portées

par les motifs M, D ou T. Comme exemple, on peut citer les résines MDQ vinylées, telle que MD<sup>vi</sup>Q, ou encore des résines MM<sup>vi</sup> Q.

Concernant les tensioactifs (E) autre que l'hydrocolloïde protecteur (APV), ils peuvent être anioniques [sauf dans le cas où l'émulsion comprend une amine salifiée à titre de promoteur (C)], cationiques ou non ioniques, en particulier il peut s'agir d'un ou plusieurs alcools gras polyéthoxylés. De préférence, les tensioactifs (E) sont non ioniques. Le rôle du tensioactif sera notamment d'affiner la granulométrie de l'émulsion et éventuellement d'améliorer sa stabilité.

L'émulsion selon l'invention peut comporter également d'autres additifs (I) de formulation tels que : un catalyseur de condensation permettant de favoriser la condensation des silanols du silane ou POS aminé salifié mais n'inhibant pas la catalyse au platine (par exemple des sels de titane, de zirconium, ou éventuellement certains sels d'étain), un bactéricide, un ou plusieurs pigments minéraux ou organiques, un ou plusieurs épaississants organiques (polyoxyde d'éthylène, gomme xanthane, hydroxyéthylcellulose, polymères acryliques ou cationiques ...) ou minéraux (laponite).

Avantageusement, l'émulsion selon l'invention comprend un système de maintien du pH à des valeurs alcalines par exemple comprises entre 7 et 8. Ce système de maintien du pH peut être e.g. du bicarbonate de soude.

L'agent de fixation et de maintien du pH est, de préférence, un système tampon comprenant  $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$  et/ou  $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ . Ainsi, pour obtenir l'effet tampon souhaité, il conviendra d'introduire conformément à l'invention un sel d' $\text{HCO}_3^-$  et/ou  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  comme par exemple  $\text{NaHCO}_3$  et/ou  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et/ou  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  et/ou  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ . Il va de soi que tout autre sel à contre-anion différent (e.g. K) pourrait convenir. De manière particulièrement préférée, on met en oeuvre en pratique un système tampon constitué par du  $\text{NaHCO}_3$  que l'on incorpore dans l'émulsion.

Cela permet la stabilisation de l'émulsion ou du bain d'enduction ou de foulardage réalisé par mélanges des émulsions. Cette disposition est décrite plus en détail dans la demande de brevet FR-A-2 773 166 dont le contenu est inclus dans le présent exposé par référence.

Eventuellement, l'émulsion peut contenir des charges minérales de renfort ou de bourrage, qui sont choisies de préférence parmi les silices de

combustion et les silices de précipitation. Elles ont une surface spécifique, mesurée selon les méthodes BET, d'au moins 50 m<sup>2</sup>/g, notamment comprise entre 50 et 400 m<sup>2</sup>/g, de préférence supérieure à 70 m<sup>2</sup>/g, une dimension moyenne des particules primaires inférieure à 0,1 micromètre (μm) et une densité apparente inférieure à 200 g/litre.

Ces silices hydrophiles sont de préférence incorporées telles quelles dans la phase aqueuse (continue) de l'émulsion. Selon une variante, ces silices peuvent éventuellement être traitées par un ou des composés organosiliciques habituellement utilisés pour cet usage. Selon une autre variante, les silices peuvent être prédispersées dans l'huile silicone. Parmi ces composés, figurent les méthylpolysiloxanes tels que l'hexaméthylidisiloxane, l'octaméthylcyclo-tétrasiloxane, les méthylpolysilazanes tels que l'hexaméthyldisilazane, l'hexaméthylcyclotrisilazane, les chlorosilanes tels que le diméthyl-dichlorosilane, le triméthylchlorosilane, le méthylvinylchlorosilane, le diméthylvinylchlorosilane, les alcoxysilanes tels que le diméthyl-diméthoxysilane, le diméthylvinyléthoxysilane, le triméthylméthoxysilane. Lors de ce traitement, les silices peuvent accroître leur poids de départ jusqu'à un taux de 20 %.

Il est également possible d'utiliser en sus ou à la place des charges siliceuses d'autres charges minérales telles que carbonates de calcium, quartz broyé, argiles calcinées et terres de diatomées, éventuellement sous forme de dispersion aqueuse (slurry).

En ce qui concerne les matières minérales non siliceuses, elles peuvent intervenir comme charge minérale semi-renforçante, de bourrage ou à propriétés spécifiques. Des exemples de ces charges non siliceuses utilisables seules ou en mélange sont le noir de carbone, le dioxyde de titane, l'oxyde d'aluminium, l'alumine hydratée, la vermiculite expansée, la vermiculite non expansée, le carbonate de calcium, l'oxyde de zinc, le mica, le talc, l'oxyde de fer, le sulfate de baryum et la chaux éteinte. Ces charges ont une granulométrie généralement comprise entre 0,01 et 300 μm et une surface BET inférieure à 100 m<sup>2</sup>/g.

On peut généralement utiliser de 0,5 à 60 % en poids, de préférence de 10 à 25 % en poids de charge, par rapport au poids de la phase silicone de la formule.

La composition de l'émulsion selon l'invention est, par exemple la suivante :

- ♦ 100 parties en poids d'une huile POS (A)  $\alpha$ ,  $\omega$ -divinylée dont la teneur en groupements vinyles est comprise entre 2 et 100 méq/100g ;
- 5 ♦ 0 à 150 parties en poids d'une dispersion de charge (J) renforçante, semi-renforçante et/ou de bourrage dans l'eau , ou dans une huile POS  $\alpha$ , $\omega$ -divinylée (à raison de 10 à 60 % de charge dans la dispersion) ;
- 10 ♦ 1 à 7 parties en poids d'au moins une huile POS (B1) à  $\equiv\text{SiH}$ , telle que le rapport nombre de groupes Si-H / nombre de groupes Si-alcényle va de 0,4 à 10, de préférence de 0,6 à 5 ;
- ♦ 0,2 à 5 parties en poids de promoteur d'adhérence (C), pris à l'état sec ;
- 15 ♦ un catalyseur de polyaddition (D), qui est composé d'au moins un métal appartenant au groupe du platine, à raison de 2 à 150 ppm de platine ;
- ♦ 0,5 à 10 parties en poids de tensioactif (E) ;
- ♦ 0 à 100 parties en poids d'une résine POS (F) ;
- ♦ 0 à 1 partie en poids d'un inhibiteur de réticulation (G) ;
- 20 ♦ 0 à n parties en poids d'agent de fixation de pH (H), n étant tel que le pH soit maintenu entre 7 et 8 ;
- ♦ 0 à m parties en poids d'un additif de formulation (I) ;
- 25 ♦ 0 à 150 parties en poids d'une dispersion de charge (J) renforçante, semi-renforçante et/ou de bourrage dans une huile POS  $\alpha$ , $\omega$ -divinylée, à raison de 10 à 80 % de charge dans la dispersion ;
- ♦ 40 à 2000 parties en poids d'eau (K), de manière à ce que l'émulsion finale ou le bain (réalisé par mélange de plusieurs émulsions et d'eau), servant au traitement du tissu, ait un extrait sec compris entre 5 et 65 %.

30 Selon un autre de ses aspects la présente invention concerne également un procédé de préparation d'une émulsion aqueuse de POS telle que définie ci-dessus, caractérisé en ce que l'on réalise une mise en émulsion par introduction dans un même réacteur des constituants (A) à (K).

35 Mais de préférence, l'émulsion est produite par mélange de pré-émulsions qui sont chacune inaptées à réticuler séparément du fait qu'elles ne présentent pas toutes les espèces réactives et le catalyseur nécessaire ( $\text{POS} \equiv \text{SiVi} + \text{POS} \equiv \text{SiH} + \text{platine}$ ) pour la polyaddition. Par exemple on peut réaliser une émulsion contenant les  $\equiv \text{SiVi}$  et les  $\equiv \text{SiH}$  et l'inhibiteur (partie A),

et une émulsion catalysante à base de platine et d'huile  $\equiv\text{SiVi}$  (partie B), qui seront associées lors de la confection du bain d'enduction.

~~Cela facilite grandement l'obtention d'une émulsion stable selon~~  
l'invention et qui peut être aisément préparée dans des conditions  
5 industrielles. Il est envisageable de mettre en oeuvre des ingrédients (A) et/ou  
(B) et/ou (C) se présentant sous forme de pré-émulsions contenant ou non les  
autres ingrédients (D) à (J).

Ainsi, selon une variante :

- on réalise les pré-émulsions suivantes :
  - 10 (i) une pré-émulsion comme base du POS (A),
  - (ii) une pré-émulsion comme base du POS (B) (émulsion réticulante),
  - (iii) une pré-émulsion comme base du catalyseur (D) (émulsion catalysante) constitué par exemple d'une émulsion
  - 15 aqueuse d'un catalyseur au platine dilué dans une huile silicone vinylée ;
- on mélange ces pré-émulsions, l'une ou l'autre des pré-émulsions (i) à (iii) pouvant renfermer, en outre, le tensioactif (E), éventuellement la résine POS (F), éventuellement l'inhibiteur de réticulation (G) et/ou
- 20 éventuellement l'agent (H) de fixation du pH et/ou éventuellement l'additif de formulation (I).

De préférence l'émulsion catalysante est ajoutée aux autres émulsions silicones (notamment celle à base de SiH) lors de la formulation du bain, avant  
25 application sur le tissu.

Selon des modalités avantageuses de l'invention :

- lorsque l'on utilise le tensioactif (E) comme seul émulsifiant, la mise en émulsion se fait par voie directe ou par inversion de phase ;
  - 30 • lorsqu'on utilise (en tout ou partie) un APV (C) comme seul émulsifiant, la mise en émulsion se fait par voie directe uniquement ;
- la voie directe consistant à couler la phase silicone dans la solution aqueuse contenant le tensioactif.

35 Une autre modalité avantageuse de l'invention peut consister en l'introduction du promoteur d'adhérence (C), notamment le silane ou POS aminé salifié, uniquement lors de la préparation du bain d'enduction.

Une autre possibilité pourrait être de préparer des parties A et B d'émulsion ou des pré-émulsions (i), (ii), (iii) ne contenant pas de promoteur d'adhérence, de prévoir l'incorporation séparée de ce dernier lors du mélange de A et B ou de (i), (ii), (iii).

5

La présente invention a aussi pour objet un procédé de préparation d'un support fibreux revêtu d'au moins une couche d'élastomères obtenus par réticulation de l'émulsion aqueuse de POS telle que définie ci-dessus.

Ce procédé comprend les étapes suivantes :

- 10
- une étape de dépôt d'au moins une couche de l'émulsion telle que définie ci-dessus sur ledit support fibreux ;
  - puis une étape de réticulation, de manière à obtenir un support fibreux revêtu d'une couche d'élastomère, de telle sorte que le rapport du poids de l'enduction exprimée en sec au poids du support
- 15
- fibreux soit inférieur à 0,2 et de préférence compris entre 0,05 et 0,11.

L'étape de dépôt est avantageusement une enduction.

L'étape d'enduction peut notamment être réalisée par racle, en particulier par racle sur cylindre, racle en l'air et racle sur tapis, ou par

20

foulardage, c'est-à-dire par exprimage entre deux rouleaux, ou encore par rouleau lécheur, cadre rotatif, rouleau inverse "reverse roll", transfert, pulvérisation.

On peut enduire l'une ou les deux faces de la matière textile, l'enduction des deux faces étant alors avantageusement réalisée par

25

foulardage après imprégnation du tissu avec l'émulsion. Après passage entre les rouleaux, le tissu est enduit uniformément d'une couche fine d'émulsion. On procède ensuite au séchage et à la réticulation, de préférence par air chaud ou infra-rouges, notamment de 30 s à 5 min, à une température de réticulation sans dépasser la température de dégradation du substrat.

30

Lorsque l'enduction est effectuée sur une seule face, on utilise préférentiellement une racle. L'émulsion est déposée en continu sur la face supérieure du tissu, puis passe sous la racle, avant séchage et réticulation comme ci-dessus.

35

De préférence, l'enduction est réalisée :

- ♦ par immersion du support fibreux dans un bain d'émulsion telle que définie supra,
- ♦ par essorage, de préférence par pression entre des rouleaux,



- ♦ puis par réticulation, de préférence sous activation thermique lorsque la réticulation s'effectue selon un mécanisme de polyaddition.

- 5 La couche d'élastomère est de préférence présente en quantité telle que le rapport du poids de l'enduction exprimée en sec au poids du support fibreux soit inférieur à 0,2 et de préférence compris entre 0,05 et 0,11.

- En cas d'émulsion à deux composants, le procédé comprend une étape  
10 préalable consistant dans le mélange des deux composants.

- La présente invention vise également tout produit susceptible d'être obtenu par dépôt sur un support fibreux –de préférence en fibres de verre- à l'aide de l'émulsion telle que définie ci-dessus, puis réticulation en élastomère  
15 des POS contenus dans l'émulsion appliquée sur le support.

- A titre d'exemples, on peut citer les sacs gonflables utilisés pour la protection des occupants d'un véhicule, en anglais "air bag", tresses de verre (gaines en tissu de verre de protection thermique et diélectrique pour fil électrique), bandes transporteuses, tissus coupe-feu ou isolants thermiques,  
20 compensateurs (manchons flexibles d'étanchéité pour tuyauterie), vêtements ou bien encore des matériaux souples destinés à être utilisés dans l'architecture textile intérieure ou extérieure (bâches, tentes, stands, chapiteaux...).

- Les supports fibreux destinés à être enduits peuvent être par exemple  
25 des tissus, des non-tissés ou des tricots ou plus généralement tout support fibreux comprenant des fibres et/ou des fibres choisis dans le groupe de matériaux comprenant : le verre, la silice, les métaux, la céramique, le carbure de silicium, le carbone, le bore, les fibres naturelles comme le coton, la laine, le chanvre, le lin, les fibres artificielles comme la viscose, ou des fibres  
30 cellulosiques, les fibres synthétiques comme les polyesters, les polyamides, les polyacryliques, les chlorofibres, les polyoléfinés, les caoutchoucs synthétiques, l'alcool polyvinylique, les aramides, les fluorofibres, les phénoliques ...

- A titre d'exemples préférés de supports fibreux, on peut citer les tissus  
35 de verre.

Avantageusement, ces tissus de verre enduits ont une bonne résistance à la déchirure et à l'effilochage. Ils sont par ailleurs souples et ne sont pas sujets

au marquage à la pliure. De plus, leur Pouvoir Calorifique Supérieur (PCS) est inférieur ou égal à 2500 kJ/kg.

La présente invention vise par ailleurs l'utilisation d'une émulsion telle  
5 que définie supra ou obtenue à partir du procédé décrit ci-dessus pour revêtir un support fibreux à l'exception de tout textile architectural.

Par "textile architectural", on entend un tissu ou non tissé et plus généralement tout support fibreux destiné après revêtement à la confection :

- d'abris, de structures mobiles, de bâtiments textiles, de  
10 cloisons, de portes souples, de bâches, de tentes, de stands ou de chapiteaux ;
- de mobiliers, de bardages, d'écrans publicitaires, de brise-vent ou panneaux filtrants ;
- de protections solaires, de plafonds et de stores.

15 L'invention va être maintenant décrite plus en détail à l'aide d'exemples de réalisation non limitatifs.

## 20 EXEMPLES

### Exemple 1 : Confection des émulsions selon l'invention

#### 1.1 – Composés mis en oeuvre :

- 25 - POS A-1 : huile PDMS  $\alpha$ ,  $\omega$ , de viscosité dynamique ( $\eta_{dt}$ ) = 60 000 mPa.s à 23°C et contenant 0,073 % Vi en poids)
- POS A-2 : huile POS hydrogénée à motifs Me<sub>2</sub>SiO et MeHSiO de viscosité 25 mPa.s et contenant 0,7 % H en poids)
- 30 - Tensioactif (E) = soit le Rhodiasurf ROX solution aqueuse à 85 % d'un alcool gras éthoxylé commercialisé par RHODIA, soit l'APV = solution aqueuse à 10% d'alcool polyvinylique 25/140 (viscosité en solution à 4 % : 23 / indice d'ester : 140) de marque RHODOVIOL®
- Promoteur (C) d'adhérence et tensioactif (E) = APV
- 35 - Catalyseur (D) = platine de Karstedt dilué dans une huile POS vinylée, et titrant 10 % de Pt

- Résine (F.1) = solution à 40 % de résine MD<sup>v</sup>Q dans une huile PDMS  $\alpha,\omega$  de viscosité dynamique ( $\eta_{dt}$ ) = 60 000 mPa.s à 23°C, la solution de résine contenant 0,7 % Vi en poids)
- (G) = ECH : Ethynylcyclohexanol.

**Compositions pondérales (en g) :**

	<b>PARTIE (A1)</b>	<b>PARTIE (A2)</b>	<b>PARTIE (B) (émulsion catalysante )</b>
POS (A-1) – huile vinylée	280	280	106
(G) = ECH	0,7	0,7	0
Résine (F.1)	280	280	0
Tensioactif (E) = Rhodasurf ROX	35	-	-
(C) + (E) = PVA	-	162	56
POS (A-2) – huile hydrogénée	25	25	0
Catalyseur (D) à 10 % de Pt	-	-	0,9
Acide sorbique	0,225	0,225	0
Bicarbonate de soude à 100 %	-	-	1,9
Eau déminéralisée	409	270	35
Total	1030	1018	200

**Propriétés des émulsions finales**

Granulométrie moyenne ( $\mu\text{m}$ ) mesurée au Coulter LS130	0,3	2,9	2,4
Extrait sec (%) (2g 1 h à 120 °C)	59,6	59,6	60,9

SiH/SiVi (rapport molaire) du bain obtenu par mélange de 100 parties en poids émulsion A + 10 parties en poids d'émulsion catalysante B	2,07
PH du bain réalisé par mélange de 100 parties en poids d'émulsion A + 10 parties émulsion catalysante B	entre 7 et 8

**1.2 – Mode opératoire pour la préparation des émulsions :**

5

**PARTIE (A1) :**

Dans un réacteur IKA de laboratoire, muni d'une ancre raclante et d'un socle (refroidi par circulation d'eau froide), introduction du Rhodasurf ROX , de 35 g d'eau, et de l'huile POS (A-1) dans laquelle a été dispersé  
10 préalablement l'inhibiteur ECH. Après 15 min d'agitation à 80 trs / min on

obtient une émulsion huile/eau concentrée présentant l'aspect d'un gel visqueux.

On coule alors la résine (F.1) sous agitation (80 trs/min) et pendant 85 min, la température finale étant voisine de 30°C. La granulométrie moyenne de l'émulsion est alors de 0,28  $\mu\text{m}$ .

On agite encore pendant 30 min, puis on coule l'huile POS (A-2) (huile polydiméthylsiloxane hydrogénée), pendant 15 min, et 80 g d'eau.

A cette étape la granulométrie moyenne de l'émulsion caractérisée au Coulter LS130 est de 0,29  $\mu\text{m}$ .

Dilution de l'émulsion par addition progressive du solde d'eau déminéralisée (soit 310 g), puis de l'acide sorbique, et l'émulsion finale est conditionnée en flacon en polyéthylène.

#### PARTIE (A2) :

Dans un réacteur IKA de laboratoire, muni d'une ancre raclante et d'un socle (refroidi par circulation d'eau froide), introduction de la solution aqueuse à 10 % d'alcool polyvinylique (Rhodoviol 25/140) et de l'acide sorbique.

On coule la résine (E.1) sous agitation pendant 170 min, la température finale étant voisine de 22°C.

On coule ensuite l'huile POS (A-1) (huile polydiméthylsiloxane bloquée  $\text{ViMe}_2\text{SiO}$ , de viscosité égale à 60 000 mPa.s et contenant 0,07 % Vi) dans laquelle a été prédispersée l'éthynylcyclohexanol (ECH), pendant 150 min, la température finale atteignant 17°C.

A cette étape la granulométrie moyenne de l'émulsion caractérisée au Coulter LS130 est de 5,9  $\mu\text{m}$ .

On ajoute alors un Rotor-stator Ultra-Turrax (IKA) et cisaille l'émulsion pendant 1h30, 20 min à 16000 tours/min puis 1h10 à 13000 tr/min,

$T_{\text{initiale}} = 22,9^\circ\text{C}$   $T_{\text{finale}} = 28,6^\circ\text{C}$ .

La granulométrie moyenne baisse à 3  $\mu\text{m}$ .

Coulée de l'huile POS (A-2) (huile silicone à motifs  $\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2}$  et  $\text{MeHSiO}_{2/2}$  de viscosité 25 mPa.s et contenant 0,7 % H en poids) pendant 20 min,  $T = 24,5^\circ\text{C}$ .

Dilution de l'émulsion par addition progressive d'eau déminéralisée pendant 60 min,  $T = 27,3^\circ\text{C}$ .

#### PARTIE B :

L'émulsion B est réalisée selon le même protocole que l'émulsion A2, en coulant l'huile POS-1 621V60000 (dans laquelle a été prédispersé le

catalyseur (D) dans la solution aqueuse à 10 % d'alcool polyvinylique. Le bicarbonate est ajouté à la fin, dans l'émulsion diluée.

**PARTIES A + B :**

Le mélange de 100 parties de A1 ou A2 avec 10 parties de B, plus  
5 éventuellement de l'eau de dilution pour ajuster la viscosité et la  
concentration du bain (en vue de régler la quantité de silicone déposée sur le  
tissu) est réalisé lors de la constitution du bain d'enduction, avant application  
sur le tissu. Le pH du bain est compris entre 7 et 8.

10

**Exemple 2 : Procédé d'application des émulsions de l'exemple 1**

Par foulardage (exprimage entre deux rouleaux).

Le tissu arrive verticalement entre les rouleaux où l'émulsion est  
15 déposée en continu, le tissu se trouvant imprégné sur ses deux faces en  
sortie des rouleaux. Ensuite le tissu passe dans un four pendant une minute.

L'installation fonctionne à 10 m/min. Les températures des fours sont  
réglées à 120 en entrée, puis à 160°C en sortie. La pression sur les rouleaux  
d'exprimage est de l'ordre de 1,5 bars.

20 Les tissus sont pesés avant et après enduction pour mesurer le poids  
déposé.

**Exemple 3 : Procédé d'application des émulsions de l'exemple 1**

25

Cet exemple est identique à l'exemple 2, à la différence près que la  
pression sur les rouleaux d'exprimage est de l'ordre de 1 bar.

Les tissus sont pesés avant et après enduction pour mesurer le poids  
déposé.

30

**Exemple 4 : Procédé d'application des émulsions de l'exemple 1**

Par foulardage (exprimage entre deux rouleaux).

35 Le tissu est immergé dans un bac placé en amont des rouleaux  
d'exprimage et arrive selon un angle de 20° entre les rouleaux dont la  
pression d'exprimage est de 1.5 bars, Ensuite le tissu passe dans un four  
pendant une minute.

L'installation fonctionne à 10 m/min. Les températures des fours sont réglées à 120 en entrée, puis à 160°C en sortie. Les tissus sont pesés avant et après enduction pour mesurer le poids déposé.

5

**Exemple 5 : Validation en application - propriétés obtenues avec le mélange d'émulsions A2 + B (sans additif)**

**5.1 Tissu de verre poids 350 g/m<sup>2</sup>**

10 Ce tissu est enduit selon le procédé de l'exemple 4 par une émulsion selon l'exemple 1 (mélange d'émulsions A2 + B (sans additif)).

L'extrait sec de ce bain a été ajusté à 55,7 %, puis à 48 %.

Dans ces conditions on a déposé 22 g/m<sup>2</sup> exprimé en sec.

Le tissu enduit présente un bel aspect.

15 Le pouvoir calorifique supérieur mesuré selon NFP92-510 est de 1900 KJ/kg.

La tenue à l'effilochage est bonne, elle est matérialisée par une résistance au peignage mesurée selon DIN54301 supérieure à 50 N.

20 **5.2 Tissu de verre poids 200 g/m<sup>2</sup>**

Ce tissu est enduit selon le procédé de l'exemple 2 par une émulsion selon l'exemple 1 (mélange d'émulsions A2 + B (sans additif)).

L'extrait sec de ce bain a été ajusté à 55,7 %, puis à 42 %.

Dans ces conditions on a déposé 15 g/m<sup>2</sup> exprimé en sec.

25 Le tissu enduit présente un bel aspect.

Le pouvoir calorifique supérieur mesuré selon NFP92-510 est de 2150 KJ/kg.

La tenue à l'effilochage est bonne, elle est matérialisée par une résistance au peignage mesurée selon DIN54301 supérieure à 50 N.

30

**5.3 Tissu de verre poids 200 g/m<sup>2</sup>**

Ce tissu est enduit selon le procédé de l'exemple 3 par une émulsion selon l'exemple 1 (mélange d'émulsions A2 + B (sans additif)).

L'extrait sec de ce bain a été ajusté à 55,7 %, puis à 42 %.

35 Dans ces conditions on a déposé 12 g/m<sup>2</sup> exprimé en sec.

Le tissu enduit présente un bel aspect en particulier sur la face supérieure ayant reçu l'émulsion.

Le pouvoir calorifique supérieur mesuré selon NFP92-510 est de 1800 KJ/kg.

La tenue à l'effilochage est bonne, elle est matérialisée par une résistance au peignage mesurée selon DIN54301 supérieure à 50 N.

5

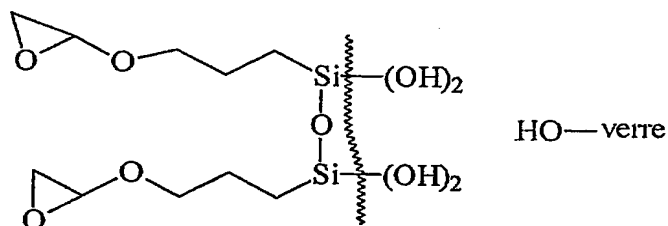
### Exemple 6 : Incorporation à l'émulsion A du silane aminé salifié ou d'APV lors de la confection du bain d'enduction

Des essais d'addition de promoteurs d'adhérence ont été réalisés pour rendre les émulsions davantage adhérentes sur la fibre de verre ou des fibres synthétiques. Les silanes hydrosolubles testés sont :

#### 6.1 Essai comparatif :

15

Le promoteur est le dynasytan® HS 2926 commercialisé par la société Degussa -Sivento, silane époxy, pH=3, à 60% dans l'eau



#### 6.2 Essai 6.2

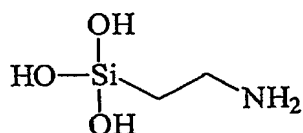
20

Le dynasytan® HS 2929 commercialisé par la société Degussa-Sivento, silane aminé et acrylique condensé et salifié, pH=4, à 60% dans l'eau



### 6.3 Essai 6.3

Le promoteur est le Silquest® VS142 commercialisé par la société Witco - OSI, silane aminé, pH = 12, à env. 25 % dans l'eau, qui est constitué d'un oligomère du silane décrit ci-dessous, partiellement condensé via ses SiOH.



Ce silane a été utilisé après salification préalable obtenue par neutralisation de la solution aqueuse par addition d'une quantité d'acide acétique suffisante pour ramener son pH entre 6 et 7.

Ces promoteurs des essais 6.1, 6.2, 6.3 sont additionnés directement dans la partie A2 de l'émulsion de l'exemple 1, 24 H avant la réalisation du bain (mélange A2 + B) à un taux de 2% (en poids de silane sec par rapport à l'huile). Dès confection du bain des tests d'enduction de tissu par sérigraphie et de pelage sont réalisés avec le protocole décrit en annexe. Les résultats d'adhérence sur polyester et sur tissu de verre type toile, exprimés par la force de pelage (mesurée en N/(g/m<sup>2</sup>), selon un test de pelage à 180° décrit ci-après) sont représentés sur les figures 1 et 2 annexées.

La Figure 1 correspond à un support en tissu polyester.

La Figure 2 correspond à un support en tissu de verre.

Nota : dans les 2 figures, le témoin correspond aux résultats d'adhérence obtenus lorsque le tissu est traité avec l'émulsion 1.2 de l'exemple 1, sans ajout de promoteur d'adhérence supplémentaire.

30

On remarque que les silanes aminés et salifiés améliorent nettement l'adhérence sur tissu de verre. Le silane aminé et salifié 6.2 améliore aussi l'adhérence sur tissu en polyester.

Le test du pelage à 180° sur support fibreux est une mesure de l'adhérence d'émulsions de PA. La procédure de ce test est la suivante :

### 1. Principe

- 5 Mesure de la force nécessaire pour décoller 2 bandes de supports enduits du mélange à tester et réticulées sur les supports fibreux.

### 2. Réactifs

- 10 Utilisation de Bleu de Méthylène pour faciliter le repérage de la superposition des deux lamelles de tissu enduites (non indispensable à la mesure).

### 3. Appareillage

- 15 - 1 presse chauffante : fixer la température des plateaux à 120°C.  
- 2 étuves : une à 80°C et une à 160°C.  
- installation pour application par mode sérigraphique (utilisation d'une toile de mailles de diamètre ~ 200 µm).  
- 1 Balance.  
- 1 Dynamomètre LHOMARGY® DY 30.

### 4. Mode opératoire

#### a- Préparation des éprouvettes

25

\* Tissu support utilisé :

Découpe de bandes de ~12 sur 17 cm dans le support fibreux. Pour faciliter cette découpe et éviter l'effilochage, on enduit les contours tracés sur le tissu, d'un élastomère silicone réticulant rapidement à froid (CAF). Donc à l'aide d'un pistolet on dépose des petites quantités de CAF que l'on étale à l'aide d'une spatule le long des contours. Une fois le CAF sec, le découpage sera plus facile.

\* Préparation du mélange :

35 10 g de partie B pour 100 g de partie A. Il faut ~20 g de mélange pour préparer 3 essais. On ajoute 1 goutte de bleu de méthylène pour faciliter la superposition des deux faces enduites.

b- Application

Par mode sérigraphique, on dépose 2 bandes de 10 cm sur 5 du mélange, parallèlement et à une distance de ~ 2 cm. Le morceau de support est pesé avant et après enduction pour connaître la quantité déposée.

\* Séchage et réticulation sous presse:

- 5 min à 80°C,
- superposition des 2 faces enduites l'une sur l'autre,
- 5 min sous presse à 120°C (déposer entre 2 feuilles de papier), à ~ 2 tonnes,
- 5 min à 160°C,

laisser reposer à T° ambiante pendant ~ ½ journée.

#### 6.4 Essais d'application avec mélanges partie A1 + B, A1 + B + VS142 salifié, A1 + B + APV :

Ces imprégnations sont réalisées sur support tissu de verre (200 g/m<sup>2</sup>) par foulardage selon l'exemple 3. Les échantillons sont passés en étuve à 150 C pendant 2 min. Les poids déposés sont comparables et représentatifs.

Les tests de résistance au peignage sont réalisés afin de déterminer l'aptitude des échantillons à résister à l'effilochage.

Partie	Poids déposé	Résistance au peignage (DIN 54301)
A1 + B	18 – 20	11
A1 + B + VS 142 salifié	18	44
A1 + B + 1.8 % APV	19 – 20	24
A1 + B + 3.6 % APV	17	14
A1 + B + 5.4 % APV	16 – 19	16

Il a pu être observé que la meilleure résistance à l'effilochage matérialisée par le test de peignage est obtenue grâce à la composition A1 + B + VS 142 (présence du silane aminé salifié).

## REVENDEICATIONS

-1- Émulsion aqueuse de polyorganosiloxane (POS) réticulable en élastomère par des réactions de polyaddition, pour l'imprégnation de supports  
5 fibreux tissés ou non, et comprenant:

- (A) au moins un POS présentant par molécule au moins deux groupements fonctionnels insaturés de type alcényle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, liés au silicium,
- 10 (B) au moins un POS présentant par molécule au moins trois atomes d'hydrogène liés au silicium
- (C) au moins un promoteur d'adhérence spécial,
- (D) au moins un catalyseur,
- (E) au moins un tensioactif,
- (F) éventuellement au moins une résine POS comportant au moins  
15 deux groupements alcényles,
- (G) éventuellement au moins un inhibiteur de réticulation,
- (H) éventuellement au moins un agent de fixation du pH,
- (I) éventuellement au moins un additif de formulation,
- (J) éventuellement une charge,
- 20 (K) et de l'eau,

caractérisée en ce que :

- le promoteur d'adhérence (C) est choisi dans le groupe de composés comprenant les hydrocolloïdes protecteurs, les silanes et/ou les POS hydroxylés porteurs par molécule d'au moins un groupement  
25 hydroxyle et d'au moins une fonction aminée et salifiée, et leurs mélanges,
- avec la condition selon laquelle le pourcentage en poids du promoteur d'adhérence (C) par rapport à la phase silicone est strictement situé dans l'intervalle allant de 0,005 à 10 %, de  
30 préférence de 0,03 à 5 % et plus préférentiellement encore de 0,05 à 4 %.

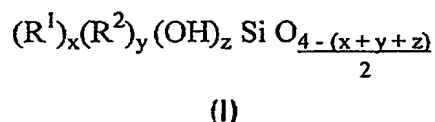
-2- Émulsion selon la revendication 1, caractérisée en ce que le rapport quantité pondérale de promoteur d'adhérence (C) / surface développée  
35 par le support, se situe dans l'intervalle allant de 0,1 à 10 mg/m<sup>2</sup>, de préférence de 0,2 à 5 mg/m<sup>2</sup>.

-3- Émulsion selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que le promoteur d'adhérence (C) est constitué par un alcool polyvinylique (APV).

-4- Émulsion selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le tensioactif (E) est au moins en partie constitué par de l'APV.

-5- Émulsion selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que l'APV est mis en œuvre sous forme de solution aqueuse de viscosité dynamique type ( $\eta_{dt}$ ) comprise entre 5 et 40 mPa.s, de préférence entre 10 et 30 mPa.s, et dont l'indice d'ester est supérieur ou égal à 80, de préférence à 100 et notamment compris entre 120 et 200.

-6- Émulsion selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que le POS aminé et salifié constituant le promoteur (C) est formé de plusieurs unités récurrentes de formule moyenne (I) suivante:

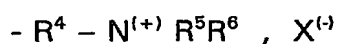


20

dans laquelle :

- R<sup>1</sup> représente un groupement monovalent exempt d'azote, de nature identique ou différente d'une unité récurrente à l'autre, et correspondant à un alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un aryle, un alcényle en C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>, ou un acrylate, chacun de ces groupements étant éventuellement substitué,
- R<sup>2</sup> étant de nature identique ou différente d'une unité récurrente à l'autre et répondant à la formule suivante :

30



- \* R<sup>4</sup> étant un radical hydrocarboné en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, éventuellement substitué,
- \* les groupements R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> sont identiques ou différents et représentent l'hydrogène ou un radical hydrocarboné en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, éventuellement substitué, ou -R<sup>4</sup>-NH<sub>3</sub><sup>(+)</sup>, X<sup>(-)</sup>
- \* ou bien encore les groupements R<sup>5</sup> et R<sup>6</sup> sont différents de l'hydrogène et forment ensemble un cycle à 5 - 7 chaînons

35

renfermant au moins un hétéroatome, de préférence l'azote ou l'oxygène,

\* et X représentant un contre-anion choisi parmi les carboxylates, les halogénures et ;

- 5   ▪ x, y et z sont des nombres entiers ou décimaux positifs inférieurs à 4 ;  
      ▪ et  $x + y + z < 4$  .

-7- Émulsion selon la revendication précédente, caractérisée en ce que le POS aminé et salifié est une résine présentant une fonctionnalité  
 10 moyenne en silicium supérieure à 2, correspondant à  $x + y < 2$  :

- x étant de préférence  $< 2$  et plus préférentiellement encore  $0,1 \leq x \leq 1$  ;
- y étant de préférence  $< 1,2$  et plus préférentiellement encore  $0,1 \leq x \leq 1,1$ .

15

-8- Émulsion selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée en ce qu'elle comprend :

- ♦ 100 parties en poids d'une huile POS (A)  $\alpha,\omega$ -divinylée dont la teneur en groupements vinyles est comprise entre 2 et 100  
 20 méq/100 g ;
  - ♦ 0 à 150 parties en poids d'une dispersion de charge (J) renforçante, semi-renforçante et/ou de bourrage dispersée dans l'eau ou dans une huile POS  $\alpha,\omega$ -divinylée (à raison de 10 à 60 % de charge dans la dispersion) ;
  - ♦ 1 à 7 parties en poids d'au moins une huile POS (B1) à SiH, telle que le rapport nombre de groupes Si-H / nombre de groupes Si-alcényle va de 0,4 à 10, de préférence de 0,6 à 5 ;
  - ♦ 0,2 à 5 parties en poids de promoteur d'adhérence (C), pris à l'état sec ;
  - ♦ un catalyseur de polyaddition (D), qui est composé d'au moins un métal appartenant au groupe du platine, à raison de 2 à 150 ppm de platine ;
  - ♦ 0,5 à 10 parties en poids de tensioactif (E) ;
  - ♦ 0 à 100 parties en poids d'une résine POS (F) ;
  - ♦ 0 à 1 partie en poids d'un inhibiteur de réticulation (G) ;
  - ♦ 0 à n parties en poids d'agent de fixation de pH (H), n étant tel que le pH soit maintenu entre 7 et 8 ;
  - ♦ 0 à m parties en poids d'un additif de formulation (I) ;
- 35

- ♦ 0 à 150 parties en poids d'une dispersion de charge (J) renforçante, semi-renforçante et/ou de bourrage dans une huile POS  $\alpha,\omega$ -divinylée, ~~à raison de 10 à 80 % de charge dans la dispersion ;~~
- ♦ 40 à 2000 parties en poids d'eau (K), de manière à ce que l'émulsion finale ou le bain (réalisé par mélange de plusieurs émulsions et d'eau), servant au traitement du tissu, ait un extrait sec compris entre 5 et 65 %.

-9- Procédé de préparation d'une émulsion aqueuse de POS selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée en ce que l'on réalise une mise en émulsion par introduction dans un même réacteur des constituants (A) à (K), à l'exception du catalyseur (D) qui est émulsifié séparément et ajouté lors de la confection du bain d'enduction.

-10- Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que :

- on réalise les pré-émulsions suivantes :

- (iv) une pré-émulsion comme base du POS (A),
- (v) une pré-émulsion comme base du POS (B) (émulsion réticulante),
- (vi) une pré-émulsion comme base du catalyseur (D) (émulsion catalysante) constitué par exemple d'une émulsion aqueuse d'un catalyseur au platine type g prédilué dans une huile silicone vinylée ;

- on mélange ces pré-émulsions, l'une ou l'autre des pré-émulsions (iv) à (vi) pouvant renfermer, en outre, le tensioactif (E), éventuellement la résine POS (F), éventuellement l'inhibiteur de réticulation (G) et/ou éventuellement l'agent (H) de fixation du pH et/ou éventuellement l'additif de formulation (I) ; de préférence l'émulsion catalysante est ajoutée lors de la formulation du bain d'enduction.

-11- Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que :

- lorsque l'on utilise le tensioactif (E) comme seul émulsifiant, la mise en émulsion se fait par voie directe ou par inversion de phase ;
- 5 • lorsqu'on utilise (en tout ou partie) un APV (C) comme seul émulsifiant, la mise en émulsion se fait par voie directe uniquement ; la voie directe consistant à couler la phase silicone dans la solution aqueuse contenant le tensioactif.

10 -12- Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le promoteur d'adhérence (C) est introduit uniquement lors de la préparation du bain d'enduction.

15 -13- Utilisation d'une émulsion selon l'une des revendications 1 à 8 ou obtenue à partir du procédé selon l'une des revendications 9 à 12, pour revêtir un support fibreux à l'exception de tout textile architectural.



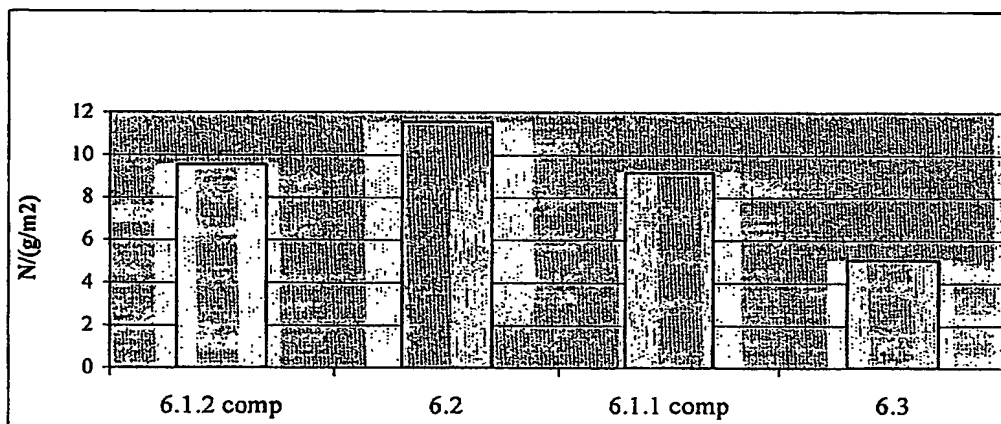


FIG. 1

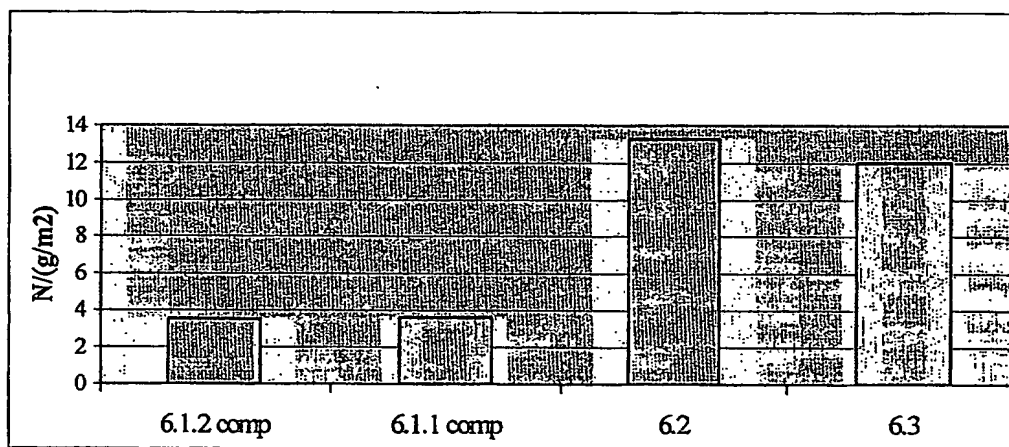


FIG. 2

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg

75800 Paris Cedex 08

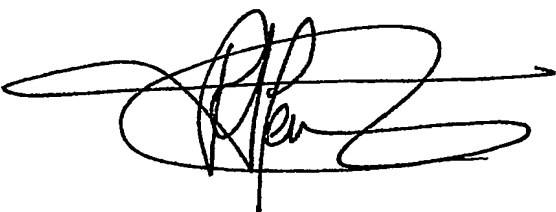
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1. / 2. .

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

08 113 W / 260899

<b>Vos références pour ce dossier</b> (facultatif)		R 02078	
<b>N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL</b>		02 07498	
<b>TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum) EMULSION SILICONE AQUEUSE POUR LE REVETEMENT DE SUPPORTS FIBREUX TISSES OU NON			
<b>LE(S) DEMANDEUR(S) :</b>  Raphaël FLEURANCE CABINET PLASSERAUD 84 rue d'Amsterdam 75440 PARIS CEDEX 9 FRANCE			
<b>DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :</b> (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
<b>Nom</b>		DUMONT	
<b>Prénoms</b>		Laurent	
<b>Adresse</b>	<b>Rue</b>	344 résidence Sainte-Anne	
	<b>Code postal et ville</b>	73290	LA MOTTE SERVOLEX
<b>Société d'appartenance</b> (facultatif)			
<b>Nom</b>		FEDER	
<b>Prénoms</b>		Michel	
<b>Adresse</b>	<b>Rue</b>	68 rue Anatole France	
	<b>Code postal et ville</b>	69100	VILLEURBANNE
<b>Société d'appartenance</b> (facultatif)			
<b>Nom</b>		LAFAYSSE	
<b>Prénoms</b>		Francis	
<b>Adresse</b>	<b>Rue</b>	52 K rue des Collonges - Bellevue 3	
	<b>Code postal et ville</b>	69230	SAINT-GENIS LAVAL
<b>Société d'appartenance</b> (facultatif)			
<b>DATE ET SIGNATURE(S)</b> <b>DU (DES) DEMANDEUR(S)</b> <b>OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire) Le 20 novembre 2002 Raphaël FLEURANCE CPI 02-0406			

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08

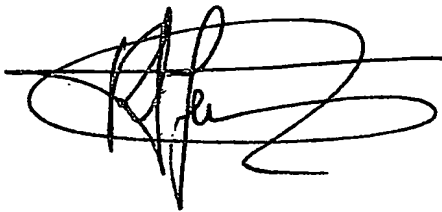
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 2. / 2..

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Get imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

08 113 W / 260859

<b>Vos références pour ce dossier</b> (facultatif)		R 02078	
<b>N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL</b>		02 07498	
<b>TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum) EMULSION SILICONE AQUEUSE POUR LE REVETEMENT DE SUPPORTS FIBREUX TISSES OU NON			
<b>LE(S) DEMANDEUR(S) :</b>  Raphaël FLEURANCE CABINET PLASSERAUD 84 rue d'Amsterdam 75440 PARIS CEDEX 9 FRANCE			
<b>DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :</b> (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		ROBELIN	
Prénoms		Sylvie	
Adresse	Rue	2 rue Jangot	
	Code postal et ville	69007	LYON
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
<b>DATE ET SIGNATURE(S)</b> <b>DU (DES) DEMANDEUR(S)</b> <b>OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire)  Le 20 novembre 2002 Raphaël FLEURANCE CPI 02-0406			

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**